

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 8 日 (08.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/09234 A1

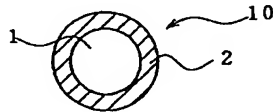
- (51) 国際特許分類: C08K 9/00, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石塚硝子株式会社 (ISHIZUKA GARASU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒466-8721 愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05189
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 3 日 (03.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/219413 1999 年 8 月 3 日 (03.08.1999) JP
特願平 11/234703 1999 年 8 月 20 日 (20.08.1999) JP
特願平 11/356775 1999 年 12 月 16 日 (16.12.1999) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小田達明 (ODA, Tatsuaki) [JP/JP]. 野村牧夫 (NOMURA, Makio) [JP/JP]. 伊藤寿国 (ITO, Toshikuni) [JP/JP]; 〒466-8721 愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 石塚硝子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菅原正倫 (SUGAWARA, Seirin); 〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄二丁目9番30号 栄山吉ビル Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE PARTICLE FOR IMPARTING FLAME RETARDANCY AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE COMPOSITION FOR IMPARTING FLAME RETARDANCY

(54) 発明の名称: 難燃性付与用複合粒子及び難燃性付与用複合組成物の製造方法

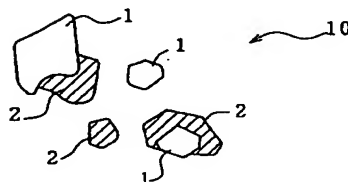
(a)



(b)



(c)



(57) Abstract: A composite particle for imparting flame retardancy (10) which comprises a glass precursor composition (2) which forms a glass-like ceramic upon heating and, coated therewith, a carrier particle (1). The glass precursor composition (2) contains, for example, a silicon component and/or a metal component and oxygen, and the glass-like ceramic formed upon heating contains, for example, oxides of silicon and/or a metal as main components. The addition of the composite particle (10) to a material to be flame-retarded comprising, for example, a polymer material and the like results in imparting high flame retardancy to said material. The above composite particle can impart high flame retardancy with the addition of a small amount thereof, and is free from the formation of a hazardous substance when being produced or being burned and thus is friendly to the environment.

[続葉有]

WO 01/09234 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

低添加量で高い難燃性を付与することが可能で、生産時や燃焼時に有害物質が発生しない、エコロジカルな難燃性付与用複合粒子を安価に提供する。

難燃性付与用複合粒子 10 は、加熱によりガラス質セラミックスを生じるガラス前駆体組成物 2 が担持材料粒子 1 に被膜された構成を有している。ガラス前駆体組成物 2 は、例えば珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、加熱により生ずるガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものとすることができる。このような難燃性付与用複合粒子 10 を、例えば高分子材料等からなる難燃性付与対象材料に複合（添加）して、該難燃性付与対象材料に高い難燃性を付与することが可能となる。

明 細 書

難燃性付与用複合粒子及び難燃性付与用複合組成物の製造方法

5 技術分野

本発明は、樹脂等から構成される材料に対し高い難燃性を付与することが可能な難燃性付与用複合粒子、及び難燃剤付与用複合組成物（難燃剤付与用複合粒子の概念を含む）の製造方法に関する。

10 背景技術

樹脂材料は、化学的、物理的に優れた性能を有し、成形性及び加工性にも優れていることにより、広範囲な分野で使用され、需要が伸びているが、殆どの樹脂材料は燃えやすいのが大きな欠点であるため、その使用が制限されており、樹脂材料の難燃化が望まれている。

- 15 樹脂材料を難燃化するための難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が主流であるが、ハロゲン系難燃剤から発生するダイオキシンやフランの問題から環境保護上好ましくなく、エコロジカルな難燃剤の開発、実用化が望まれている。ノンハロゲン系のリン系難燃剤もリンの水素化物であるホスフィンが発生し、好ましくない。

- 20 また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤があり、水酸化アルミニウムは低有害性、低発煙性、電気絶縁性も良好、しかも低コストであるため難燃剤の中では需要量も多い。しかし、問題点として機械的性質、耐水性の低下、多量（150部以上）配合するためのコンパウンドの粘度上昇、400℃以上の高温での難燃効果が低いこと、あるいは成形加工温度が高い樹脂の加工時に脱水発泡し易い等がある。

- 25 また、水酸化マグネシウムは水酸化アルミニウムと同様の難燃効果があり、水酸

化アルミニウムの欠点である樹脂の加工温度での脱水発泡がないが、酸に対して弱く、湿度の高い条件では空気中の炭酸ガスと反応して炭酸マグネシウムが生成して白化したり、コストが水酸化アルミニウムに比べ高い等の欠点がある。なお、これらの無機系難燃剤は単独では難燃効果が小さいため、他の難燃剤との併用が必要である。この他、ガラス系難燃剤として低融点ガラスを用いたものがあるが、製造工程が複雑で、樹脂への添加量も多く必要であり、製造コストも高く、また耐水性にも問題がある。

本発明は上記した従来の問題点を解決して、低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、生産時や燃焼時に有害物質が発生しないエコロジカルな難燃性付与用複合粒子を安価に提供することを課題とする。また、その難燃性付与用複合粒子に適する製造方法について提供しようとするものである。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明の難燃性付与用複合粒子の第一の構成は、
15 難燃性付与の対象物（難燃性付与対象材料）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物を、担持材料粒子に複合化させたことを特徴とする。

このような担持材料粒子にガラス前駆体組成物が複合化された構成の難燃性付与用複合粒子は、樹脂等の難燃性付与対象材料に対して混入ないしコーティング等により複合（添加）することができる。この場合、例えば難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、その高熱により難燃性付与用複合粒子中の上記ガラス前駆体組成物がガラス質セラミックスを生じ、そのガラス質セラミックスが保護膜となって、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。なお、難燃性付与用複合粒子は、難燃性付与対象材料中に分散さ
25

せたり、難燃性付与対象材料表面に定着させたりすることで、難燃性を付与させることが可能である。

ガラス前駆体組成物や担持材料粒子は、例えば不純物成分等の形で不可避免的に混入するものを除いて、塩素あるいはフッ素等のハロゲン成分を含有しないものとして構成することもできる。これにより、高熱付加時に従来のような有害ガスを発生しないためエコロジカルな難燃性材料となる。

上記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、加熱により生ずるガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものとすることができる。珪素成分及び／又は金属成分は、加熱により酸化されてガラス質セラミックスを生じやすく、また、生成された珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするガラス質セラミックスは耐熱性が高いため、本発明の難燃性付与用複合粒子のガラス前駆体組成物として珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものが特に適している。このようなガラス前駆体組成物を含有する難燃性付与用複合粒子を複合（添加）した難燃性付与対象材料には、ガラス質セラミックスの高い耐熱性により一層高い難燃性が付与されることとなる。なお、金属成分としては、例えばTi、Cu、Al、Zn、Ni及びZr、あるいはその他の遷移金属元素の1種又は2種以上を採用することができる。また、上記のようなガラス質セラミックスは、初めから化合物の一部をなすものとして存在していてもよいし、化合物の一部又は全部が加熱されたときにガラス質セラミックスに転化する形態でもよい。

また、上記ガラス前駆体組成物は、炭素成分を含むものとすることができる。炭素成分を含む場合、例えば難燃性付与対象材料として樹脂を用いた場合に、当該難燃性付与用複合粒子を難燃性付与対象材料に複合させる際のなじみ性（親和性）を向上させ、難燃性付与対象材料に対して難燃性付与用複合粒子を均一に分散させることが可能となる他、例えば難燃性付与対象材料を成形する際の成形性等も向上さ

せることが可能である。

次に、当該難燃性付与用複合粒子は、加熱により燃焼阻害性気体を分解生成するものとすることができる。この場合、難燃性付与対象材料に高熱が付与された場合に、燃焼阻害性気体が発生し、該燃焼阻害性気体が難燃性付与対象材料への難燃効果
5 果をさらに向上させる。この難燃性向上は、燃焼阻害性気体により燃焼のための酸素が、難燃性付与対象材料付近において相対的に減少するためであると推測される。

具体的に、燃焼阻害性気体としては、窒素、硫黄及び炭素の1種又は2種以上を含有するものが生成されるものとすることができる。この場合、例えば窒素含有ガスとしては N_2 ガスや NO_2 ガス、 NO ガス、硫黄含有ガスとしては SO_2 ガス、炭素
10 含有ガスとしては CO_2 ガス等が発生し、それらが難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。

一方、当該難燃性付与用複合粒子の平均粒径は、 $0.05 \sim 500 \mu m$ とするのがよい。平均粒径が $0.05 \mu m$ 未満の場合、当該難燃性付与用複合粒子の製造が困難になる場合がある他、難燃性付与対象材料へ複合（添加）した場合に偏在が生
15 じて複合（添加）を均一にできない場合があるため、難燃性付与効果が低下したり、難燃性付与対象材料の性能が特にその偏在領域において低下したりする場合がある。また、 $500 \mu m$ を超える場合、複合（添加）した粒子の分布が不均一になる場合がある他、難燃性付与対象材料の特性、例えば樹脂であれば流動性等の性質が低下したり、難燃性付与対象材料が外観不良を起こしたりする場合がある。なお、平均
20 粒径の測定は、例えばレーザー回折式粒度計を用いることができる。この場合、レーザー回折式粒度計による測定では、入射レーザー光の凝集粒子による回折挙動と、孤立した一次粒子による回折挙動とで大きな差異を生じないため、測定された粒径が、一次粒子単体で存在するものの粒径なのか、あるいはこれが凝集した二次粒子の粒径なのかが互いに区別されない。したがって、該方法で測定した平均粒径は、
25 凝集を起こしていない孤立した一次粒子も広義に含めた二次粒子の平均粒径を反映

した値となる。

次に、上記担持材料粒子は、難燃材料粒子とすることができる。この場合、上述したガラス前駆体組成物が加熱によりガラス質セラミックスを生じることによる難燃性付与効果に加えて、担持材料粒子としての難燃材料粒子の難燃効果も加わるため、難燃性付与用複合粒子の難燃性付与対象材料への難燃性付与効果が一層向上する。すなわち、本発明の難燃性付与用複合粒子の第二の構成は、難燃性付与の対象物（難燃性付与対象材料）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、難燃材料からなる担持材料粒子表面に、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する化合物層を複合化させた構造を有することを特徴とする。

このような難燃材料からなる担持材料粒子表面に珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する化合物層が複合化された構成の難燃性付与用複合粒子は、樹脂等の難燃性付与対象材料に対して混入ないしコーティング等により複合（添加）することができる。この場合も、例えば難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、その高熱により難燃性付与用複合粒子の上記化合物層が燃焼を阻害する保護膜を形成し、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。また、保護膜の形成効果により、難燃性付与対象材料への配合量が少量でも十分な難燃性能を付与することが可能となり、結果として上記複合粒子を含めた難燃剤の配合量を削減できる。その結果、最終的に得られる材料の強度や耐久性、さらには成形性や流動性（例えば射出成形可能な材質の場合には、金型中での流れ性）などを従来の難燃剤を用いた場合よりも向上できる効果、すなわち強度や耐久性、成形性、流動性等の低下を抑制できる効果も達成できる。なお、難燃性付与用複合粒子は、難燃性付与対象材料中に分散させたり、難燃性付与対象材料表面に定着させたりすることで、難燃性を付与させることが可能である。

このような難燃材料粒子としては、例えば、エコロジカルなノンハロゲン系難燃

材料である水和金属化合物、白雲母、金雲母、黒雲母、絹雲母等の雲母類、カオリン、滑石、沸石、ホウ砂、ダイアスポア、石膏等の鉱物類、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素等の金属酸化物、炭酸カルシウム等の金属化合物、赤燐、ポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物、窒素系化合物等に代表される無機系難燃材料粒子（無機材料系粒子）、及びリン系、シリコーン系、窒素系の有機系難燃材料粒子、さらには金属粉末粒子（金属材料系粒子）等を用いることができる。なお、樹脂への添加性、難燃効果、コスト等の面において、無機系難燃材料粒子を用いることが最も好ましい。特に、無機材料系粒子としては、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの少なくともいずれかを主成分とするものを使用すると、

5 難燃性付与効果が一層高まる。

上記難燃材料粒子は、例えば平均粒径 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ のものを用いることができる。平均粒径が上記下限値未満の場合、製造が困難になる場合がある他、難燃性付与対象材料へ複合（添加）した場合に偏在が生じ、複合（添加）を均一にできない場合があるため、難燃性付与効果が低下したり、難燃性付与対象材料の性能

15 が特にその偏在領域において低下したりする場合がある。また、上限値を超える場合、複合（添加）した粒子の分布が不均一になる場合がある他、難燃性付与対象材料の特性、例えば流動性等の性質が低下したり、難燃性付与対象材料が外観不良を起こしたりする場合がある。このような無機材料系及び／又は金属材料系の難燃材料粒子を担持材料粒子として用いた場合、本発明の難燃性付与用複合粒子の平均粒

20 径は、上述の通り $0.05 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度となる。なお、平均粒径の測定は、例えばレーザー回折式の粒度測定装置を用いることができる。

一方、担持材料粒子として高分子材料粒子を用いることもできる。高分子材料粒子としては、例えば熱可塑性高分子材料からなるものや、熱硬化性高分子材料からなるもの、あるいはそれらの混合材料等を使用することができる。この場合、難燃

25 性付与対象材料として樹脂を用いた場合に、担持材料としての高分子材料が樹脂と

なじみ（親和性）がよいため、当該難燃性付与用複合粒子が難燃性付与対象材料に対して均一に分散されることとなり、難燃性付与対象材料に効果的に難燃性を付与することが可能となる。すなわち、本発明の難燃性付与用複合粒子の第三の構成は、
5 難燃性付与の対象物（難燃性付与対象材料）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、高分子材料を主体に構成される担持材料粒子に、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する化合物層を複合化させた構造を有することを特徴とする。

このような高分子材料を主体に構成される担持材料粒子に珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する化合物層を複合化させた構造を有する難燃性付与用複合
10 粒子を、樹脂等の高分子材料からなる基質（すなわち、難燃性付与対象材料）中に分散及び／又はコーティング等により表面に定着することにより、例えば難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、その高熱により難燃性付与用複合粒子の化合物層が燃焼を阻害する保護膜を形成し、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。また、保護膜の形成効果に
15 より、難燃性付与対象材料への配合量が少量でも十分な難燃性能を付与することが可能となり、結果として上記複合粒子を含めた難燃剤の配合量を削減できる。その結果、最終的に得られる材料の強度や耐久性、さらには成形性や流動性（例えば射出成形可能な材質の場合には、金型中での流れ性）などを従来の難燃剤を用いた場合よりも向上できる効果、すなわち強度や耐久性、成形性、流動性等の低下を抑制
20 できる効果も達成できる。なお、高分子材料を主体に構成される担持材料粒子は、上述のように平均粒径が0.1～10mm程度のものが使用され、また、上記化合物層の厚さは0.01～1.0μmとされ、当該難燃性付与用複合粒子の平均粒径は0.1～10mm程度のものとされる。

なお、高分子材料粒子としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（
25

ABS)等の汎用樹脂、変性ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド(PA)等のエンジニアリングプラスチック及びPC/ABSアロイ、PC/PBTアロイ、PC/PETアロイ、PC/エラストマー、
5 PA/PP、PA/エラストマー等のポリマーアロイ等の粉末粒子を用いることができる。

上記のような難燃性付与用複合粒子の製造方法としては、いわゆるゾルゲル法を用いることができる。以下、本発明の難燃性付与用複合組成物(難燃性付与用複合粒子)の製造方法について、その要旨を説明する。

10 ゾルゲル法は、例えば、金属元素及び/又はSiの化合物を溶媒中に分散及び/又は溶解させた溶液(例えば、アルコキシド溶液)から発生するゾル状組成物を担持材料(例えば粒状の担持材料粒子)と接触させる工程と、ゾル状組成物を乾燥させる工程とを少なくとも含み、ゾル状組成物の乾燥により生成するゲル状組成物(ガラス前駆体組成物)を担持材料(担持材料粒子)と複合化させて難燃性付与用複
15 合粒子を得るものである。このようなゾルゲル法は、簡便な上、特別な装置を必要とすることもないため、製造コストを大幅に低減することが可能であり、製造時に従来のような有害物質を発生することもない。なお、上記製造方法において、ゾル状組成物を担持材料粒子と接触させる工程は、担持材料粒子をゾル状組成物に浸漬する方法や、担持材料粒子に対してゾル状組成物を吹き付ける方法等を採用するこ
20 とができる。

また、上記ゾルゲル法を用いた製造方法は、具体的には担持材料粒子とゾル状組成物との混合物を作る混合工程と、その混合物から溶媒を蒸発させて乾燥組成物となす乾燥工程とを含むものとして行うことができる。これは、例えば所定の容器にゾル状組成物を入れ、これに担持材料粒子を浸漬して混合物とした後に、その混合物から溶媒を蒸発させるものであり、その混合物を液切りすることなく溶媒を蒸発・乾
25

乾燥させることができるため非常に簡便な方法である。なお、上記乾燥工程としては、加熱乾燥又は真空乾燥、及びそれらの併用により行うことができる。さらには、担持材料粒子の集積体に振動及び／又は攪拌を加えながら、これにゾル状組成物を接触させつつ行うこともできる。この場合、集積体の振動及び／又は攪拌により乾燥効率が向上し、乾燥時間を短縮することが可能となる。一方、担持材料粒子にこれよりも大径の打撃メディアを混在させ、それら担持材料粒子と打撃メディアとの集積体に振動及び／又は攪拌を加えるものとすることもでき、この場合、乾燥時間を一層短縮することが可能である。

次に、上記ゾル状組成物は、金属元素及び／又はSiのアルコキシドを加水分解することにより製造するのがよい。このようなアルコキシドを加水分解させて生成したゾル状組成物（ゲル状組成物）には、金属及び／又はSiが酸化物等の形態で含有され、さらにアルコキシドに由来する炭素成分が残存することとなる。この金属及び／又はSiは、上記した通り高熱によりガラス質セラミックスを生じて難燃性付与対象材料に高い難燃性を付与し、また、炭素成分は、例えば難燃性付与対象材料として樹脂を用いた場合に、当該難燃性付与用複合粒子を難燃性付与対象材料に複合させる際のなじみ性（親和性）を向上させる。

上記ゾル状組成物を作るための溶媒はアルコールを用いることができる。アルコールは比較的低沸点であるため、乾燥工程が短時間で行える利点を備えている。このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。その他の溶媒としては、アセトン、アセチルアセトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、その他の鎖状炭化水素系溶媒、及びこれらの混合溶媒（アルコールとの混合溶媒も可）を用いることができる。例えば、ケトン系の溶媒はアルコキシドを安定化した状態で分散ないし溶解させることが可能であり、比較的低沸点のため乾燥工程を短時間で行うことができる。また、炭化水素系

の溶媒は含水率が低いため、アルコキシドを安定化した状態で分散ないし溶解させることが可能であり、均一な膜厚のゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）被膜を形成することができる。

なお、ゾル状組成物を作るための溶媒の配合量を25～98重量%、アルコキシ
5 ドの配合量を0.5～40重量%程度にすることができる。溶媒の配合量が25重量%未満の場合は、アルコキシドが均一に分散及び／又は溶解されにくくなり、例え
があり、結果としてゾル状組成物が担持材料粒子に複合化されにくくなり、例えば
ゲル状組成物の複合化が不均一になったりする場合がある。また、溶媒の配合量が
98重量%を超えると、溶媒を蒸発させる乾燥工程に長時間を要する場合があり、
10 また、無駄な溶媒を消費するためコスト高となる。一方、アルコキシドの配合量が
0.5重量%未満の場合、アルコキシドの金属及び／又はSiから生じるガラス質
セラミックスによる難燃効果が低下する場合があり、また、アルコキシドの炭素成
分による難燃性付与対象材料へのなじみ性も低下する場合がある。また、アルコキ
シドの配合量が40重量%を超えると、アルコキシドの溶媒への分散性及び／又は
15 溶解性が低下し、ゾル状組成物が担持材料粒子に対して均一に複合化しにくくなる
場合がある。

上記アルコキシドは、Si及び／又はTiを必須成分とするのがよい。Si及び
／又はTiをアルコキシドの成分として用いると、加水分解されて生成する例えば
SiO₂やTiO₂等の酸化物は、高熱によりガラス化ないしセラミック化し易いた
20 め、特に難燃性付与効果が高いものとなる。また、これらSi及び／又はTiを含
むアルコキシドはゲル化しにくいため、安定した状態のゾル状組成物を得ることが
可能である。なかでも、特にSiは、生成する酸化物の安定性、ゾル状組成物の安
定性等を考慮すると、アルコキシド成分として最も優れている。なお、Siを用い
たアルコキシドとしては、例えばテトラエトキシシラン（Si（OC₂H₅）₄）等を
25 用いることができ、Tiを用いたアルコキシドとしては、例えばチタンイソプロポ

キシド ($\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$) 等を用いることができる。また、上記以外の成分としては、例えば、 Cu 、 Al 、 Zn 、 Ni 及び Zr の 1 種又は 2 種以上を含有するもの、あるいはその他の遷移元素を含有するもの等を採用することもでき、この場合、例えば、アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 等を用いることができる。なお、アルコキシドの構成成分は目的に応じて変化させることが可能で、この場合、形成されるゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）被膜の性質がそれぞれ異なるものとなる。

一方、上記ゾル状組成物には、無機酸又は有機酸の金属塩を配合することができる。この場合、金属塩のカチオン金属元素は、 Cu 、 Al 、 Zn 、 Ni 、 Fe 、 Ti 及び Zr の 1 種又は 2 種以上を含有しているのがよく、また、アニオン成分の特に無機酸としては、酸性気体を水に溶解して得られる酸（以下、酸性気体ベース無機酸という）が使用されているのがよい。なお、カチオン金属元素としては、上記以外のその他の遷移元素を用いることも可能で、上記酸性気体とは、水に溶解したときに酸性を示す気体のことをいう。酸性気体ベース無機酸としては、例えば硝酸、
15 亜硝酸、硫酸、亜硫酸、及び炭酸の 1 種又は 2 種以上を使用することができる。このような金属塩をゾル状組成物に含有させると、難燃性付与用複合粒子が添加された難燃性付与対象材料に高熱が付与された場合に、酸性気体ベース無機酸に由来する気体（燃焼阻害性気体）、例えば N 含有ガスとしての N_2 ガスや NO_2 ガス、 NO ガス、S 含有ガスとしての SO_2 ガス、C 含有ガスとしての CO_2 ガス等が発生し、
20 それらが難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。なお、上記金属塩の具体例としては、硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 等を例示することができる。また、上記の無機酸以外にも、例えば、有機酸としてシュウ酸、酢酸等を用いることも可能である。

上記ゾル状組成物中の金属塩の配合量は 95 重量%以下とするのがよい。金属塩
25 の配合量が 95 重量%を超えると、難燃性付与効果の主要因たる、アルコキシドの

金属及び／又はSiから生じるガラス質セラミックスによる難燃性の付与効果が低下する場合がある。なお、ゾル状組成物において、アルコキシドの重量配合率をWA、金属塩の重量配合率をWBとしたときに、WA/WBが0.01～30の範囲にて設定されていることが好ましい。WA/WBが0.01未満の場合、アルコキシド成分

5 5 に由来するガラス質セラミックスによる難燃性付与効果が十分に得られなくなる場合があり、また、WA/WBが30を超えると、金属塩に由来する発生ガスによる難燃性付与効果が十分に得られなくなる場合があり、結果として、難燃性付与用複合粒子の難燃性付与効果が低下する場合がある。

上記ゾル状組成物は、溶媒としてのアルコールを25～98重量%と、アルコキシドとしてのシリコンアルコキシドを0.5～40重量%と、金属塩としての硝酸金属塩を5～95重量%と、水0.1～20重量%とが配合されたものを使用するのがよい。このような各配合量にてゾル状組成物を形成すると、上記ゾルゲル法による担持材料粒子へのゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）の複合化を均一にすることが可能となる。その結果、上述したアルコキシド、金属塩に由来する難燃性付与効果を一層効果的に発揮することができるようになる。

10 15

上記製造方法においては、例えば、上記金属塩をアルコールに分散及び／又は溶解させて第一溶液を作る工程と、その第一溶液にアルコキシドを分散及び／又は溶解させて第二溶液となす工程と、その第二溶液に水を加えてゾル状組成物となす工程とを含むものとすることができる。このように、アルコールに対して金属塩、アルコキシドを順に分散及び／又は溶解し、その後の第二溶液に水を加える各工程を段階的に行うことにより、ゾル状組成物を効率良く製造することが可能となる。なお、例えば、アルコール等の溶媒にアルコキシドを分散及び／又は溶解しておき、それに金属塩及びアルコール等の溶媒を加えたりすることも可能で、ゾル状組成物がゲル化しない条件であれば、上記各工程の順序は任意に変更することが可能である。

20 25

次に、ゾル状組成物の乾燥は、 $40 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲にて行うのがよい。 40°C 未満の場合は、ゾル状組成物の乾燥に長時間を要してしまう場合があり、 250°C を超えると、ゾル状組成物が分解してしまう場合がある。なお、減圧乾燥を行う場合は、温度及び圧力を、ゾル状組成物が安定に担持材料に残存（付着）するように

5 調整する必要がある。

次に、ゾル状組成物中に担持材料粒子を浸漬することにより混合物を作り、その混合物を液切りすることなく乾燥させる工程を行う場合、例えば、ゾル状組成物1リットル当りの担持材料粒子の混合量は、 $1\text{ g} \sim 20\text{ kg}$ 程度とするのがよい。 1 g 未満の場合、難燃性付与用複合粒子の製造効率が低下し、また、 20 kg を超え
10 ると、単位担持材料粒子当たりに対するゾル状組成物の複合量が少なくなり、難燃性付与効果が低減する場合がある。なお、上記混合量は、好ましくは $1\text{ kg} \sim 10\text{ kg}$ 程度にするのがよい。また、例えば、ゾル状組成物中のアルコキシド及び金属塩の合計含有量を W_s （単位： g ）、担持材料粒子の比表面積値を S_g （単位： m^2/g ）、ゾル状組成物への担持材料粒子の混合量を W_g （単位： g ）としたときに、
15 $s/(S_g \times W_g)$ が $0.002 \sim 2.0\text{ g}/\text{m}^2$ となるように担持材料粒子の混合量を調整するのがよい。

なお、上記担持材料粒子の使用可能な材質については、難燃性付与用複合粒子の説明の際に例示したものと全く同様であるので、説明は省略する。

20 図面の簡単な説明

図1は、難燃性付与用複合粒子の形態をいくつか例示して示す模式図。

図2は、難燃性付与用複合粒子に別の難燃剤粒子を配合して使用する例を示す模式図。

図3は、本発明の難燃性付与用複合粒子を複合した難燃性高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに
25

示す模式図。

図 4 は、射出成形機の一例を示す断面模式図。

図 5 は、射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

図 6 は、マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

- 5 図 7 は、二液混合型樹脂により本発明の難燃性付与用複合粒子を複合した難燃性高分子複合材料を得る方法と、その適用形態をいくつか例示して示す説明図。

図 8 は、高分子材料基質の表面に難燃性付与用複合粒子を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

- 図 9 は、コーティング前の担持材料粒子、及び担持材料粒子にコーティングを施した難燃性付与用複合粒子を電子顕微鏡で観察した時の観察図。
- 10

図 10 は、化合物層の分子レベル構造を推測して示す模式図。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。

- 15 図 1 は、本発明の難燃性付与用複合粒子の一実施例を概念的に示す模式図である。難燃性付与用複合粒子 10 は、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有し、例えば加熱によりガラス質セラミックスを生じるガラス前駆体組成物 2 が担持材料粒子 1 に複合化された構成を有し、前述したゾルゲル法により製造することができる。なお、粒子 10 は模式的に球状に描いているが、製法により形状は種々に変化し、
- 20 必ずしも球状とはならないことも多い。ガラス前駆体組成物 2 と担持材料粒子 1 との複合化の形態は、例えば、図 1 (a) に示すように、ガラス前駆体組成物 2 が担持材料粒子 1 の表面をほぼ全体にわたって均一に被覆された状態が、難燃効果の発揮という点に関して最も望ましいといえる。ただし、良好な難燃効果が維持できる範囲内にて、図 1 (b) に示すように、担持材料粒子 1 の表面にガラス前駆体組成
- 25 物 2 が部分的に付着し、一部の表面が未被覆となって露出している形態であっても

よい。また、化合物バルク中に難燃性付与用複合粒子 10 を分散させた塊状物を、粉砕又は解砕すれば、例えば図 1 (c) のような構成の不定形の難燃性付与用複合粒子 10 となることもある。いずれにしろ、上記のような複合粒子 10 を例えば高分子材料等からなる難燃性付与対象材料からなる基質に複合化（基質中への分散及び／又は表面定着）することで、該難燃性付与対象材料に難燃性を付与することが可能となる。なお、図 2 に示すように、難燃性付与用複合粒子 10 に対し、別の難燃剤粒子 11 を配合して用いることも可能である。

図 1 (a) において、担持材料粒子 1 に被膜ないし付着されたガラス前駆体組成物 2 の厚さは、例えば 0.01 ~ 1.0 μm 程度とされる。このような難燃性付与用複合粒子 10 を難燃性付与対象材料に複合（添加）した場合、担持材料粒子 1 に対して均一かつ薄膜状でガラス前駆体組成物 2 が被膜ないし付着されているため、その難燃性付与効果は大きく、その難燃性付与用複合粒子 10 の量が、例えば難燃性付与対象材料に対して 5 ~ 150 重量部、好ましくは 20 ~ 100 重量部程度の少量添加で十分な難燃性を付与することが可能である。この場合、少量添加であるため、樹脂等の難燃性付与対象材料の物性変化も少なく、また、コスト面でも大幅な削減が可能となる。

一方、図 2 に示すように、難燃性付与用複合粒子 10 とともに従来からある難燃材料粒子 11 を混合して、これを難燃性付与対象材料に複合（添加）することも可能である。この場合、難燃性付与用複合粒子 10 の難燃性付与効果に加えて、難燃材料粒子 11 の難燃性付与効果も相乗的に加わるため、難燃性付与対象材料は高い難燃性を示すこととなる。

ガラス前駆体組成物 2 は、例えば図 10 に模式的に示すような構造を有しているものと推測される（本図において分子式は模式的に示したものであって、該分子式が示す特定の構造を限定的に有していることを意味するものではない）。難燃性付与対象材料 50 の内部又は表面に複合されたガラス前駆体組成物 2 中には、珪素及

び／又は金属（これらを図中Mで示す）が酸化物又はアルコキシド52の状態（例えば SiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_m)_l$ （ $n \geq 1$ 、 $m \geq 1$ 、 $l \geq 1$ ）等）、又は単体状態で含有され、さらに炭素成分51が例えば C_nH_m （ $n \geq 1$ 、 $m \geq 1$ ）の状態に含有されている構造を推定できる。

- 5 図3（a）に示すように、上記のような難燃性付与用複合粒子10は、単独で、あるいは必要に応じて、難燃性付与用複合粒子とは別の難燃剤や難燃助剤、充填剤、顔料や染料等の着色剤、分散剤等とともに、基質となるべき高分子材料（本実施例では、熱可塑性樹脂を使用している）41中に配合・混練されてコンパウンド531とされる。コンパウンド531は、例えばペレット等の粒状に成形することにより
- 10 マスターバッチ粒子32とすることができる。マスターバッチ粒子32は、例えば球換算した直径による寸法にて0.1～10mm程度（例えば1～4mm程度）の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子32の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図3（b）に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状（例えば円柱状
- 15 ）形態の粒子を得ることができる。なお、図3（c）及び（d）は、マスターバッチ粒子32の別の形状例を示しており、前者は球状のもの（例えば型成形等により製造できる）、後者はフレーク状のもの（例えばシート状物の破碎・整粒により製造できる）を示すが、これに限定されるものではない。

- 以下、上記マスターバッチを用いた成形体（二次成形体）の製造方法を、図4に
- 20 示すような射出成形を採用する場合を例にとって説明する。射出成形装置501は、成形部502、その成形部502に熔融樹脂を供給するスクリュ式射出装置等の射出装置503等により構成される。成形部502は、金型505、その金型505を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等の機械式駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等で構成される駆動機構506を備えるとともに、溶
- 25 融樹脂を金型505に供給するランナ521には、スプル503aを介して射出装

置 5 0 3 の射出ノズル 5 0 3 b が接続されている。

射出装置 5 0 3 は、バンドヒータ 5 0 8 等の熱源で加熱される加熱シリンダ 5 0 7 内に、シャフト 5 1 2 を介して油圧モータ 5 1 3 により駆動される供給用のスクリュ 5 0 9 が収容され、これにマスターバッチ P を供給するホッパ 5 1 0 が備えられたものである。スクリュ 5 0 9 を回転させることによりホッパ 5 1 0 からマスターバッチ P が供給され、加熱シリンダ 5 0 7 内で加熱により高分子材料基質が熔融されて熔融コンパウンドとなり、溜まり部 5 0 7 a 内に溜められる。その後、スクリュ 5 0 9 を油圧シリンダ 5 1 1 により所定距離前進させると、ノズル 5 0 3 b からランナ 5 2 1 を通って金型 5 0 5 内に所定量の熔融コンパウンドが射出される。

- 10 図 5 に示すように、金型 5 0 5 のキャビティ 5 0 5 a 内に射出された熔融コンパウンド C は、高分子材料基質が凝固することにより本発明の難燃性付与用複合粒子が複合された高分子複合材料となり、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子複合材料成形体としての二次成形体 3 6 が得られる。

なお、図 6 (a) に示すように、マスターバッチ粒子 3 2 を単独で使用して成形
15 体を得るようにしてもよいが、同図 (b) に示すように、マスターバッチ粒子の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子 4 0 を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子 3 2 中の含有率よりも小さい二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子 3 2 中の複合粒子の含有率と、そのマスター
20 ーバッチ粒子 3 2 に対する希釈高分子材料粒子 4 0 の配合比率によって定まる。

なお、このような希釈用のマスターバッチ粒子中の複合粒子の含有率は、例えば重量比率にて 2 0 ~ 6 7 重量% と高いが、複合粒子をこのような高い含有率にて基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケンを好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有
25 機酸成分が、ナフテン酸（ナフテート）、ラウリン酸（ラウレート）、ステアリン

酸（ステアレート）、オレイン酸（オレエート）、2-エチルヘキサニク酸（オクテート）、あまに油あるいは大豆油脂肪酸（リノレート）、トール油（トーレート）、ロジン等（レジネート）からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- 5 ・ナフテネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・レジネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・リノレート系（Co、Fe、Pb、Mn等）
- ・ステアレート系（Ca、Zn等）
- ・オクテート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- 10 ・トーレート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）

これらのうち、ステアリン酸Cuやステアリン酸Znを、分散効果に特に優れる金属セッケンの具体例として挙げる事ができる。なお、金属セッケンの複合材料中の配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないように、例えば0.01～3重量%

- 15 （例えば0.3重量%）の範囲内にて選定するのがよい。

なお、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂（ウレタンゴムを含む）あるいはシリコーン樹脂など、未硬化樹脂成分が含有される主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤が含有される硬化剤とからなる2液混合型の注型樹脂材料、接着剤あるいは塗料を、本発明の難燃性付与用複合粒子が複合された難燃性高分子複合材料

- 20 として構成することも可能である。具体的には、この目的のため、未硬化樹脂成分を含有する主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とから構成され、難燃性付与用複合粒子を主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、主剤と硬化剤とを混合することにより、熱硬化性樹脂を基質としてこれに難燃性付与用複合粒子を分散させた難燃性高分子複合材料が得られるようにした難燃性高分子複合材料製造用組成物を使用することができる。
- 25

図7に、その具体例についてエポキシ樹脂の場合を例に取って説明する。すなわち、主剤550は、例えばビスフェノール系の未硬化エポキシ樹脂成分中に、難燃性付与用複合粒子と、必要に応じて難燃性付与用複合粒子とは別の難燃剤や難燃助剤、充填剤、顔料や染料等の着色剤あるいは分散剤等を配合したものであり、適当な溶媒により粘度調整がなされている。一方、硬化剤551は、アミンやイソシアナート、酸無水物などの硬化成分を溶媒中に溶解ないしは分散させたものである。そして、使用する直前に(a)に示すように両剤550、551を所定比率にて混合し、混合組成物552のポットライフ時間内に目的に応じた処置を行う。すなわち、混合組成物552を注型用樹脂材料として使用する場合は、(b)に示すようにこれを型553に注型して硬化させることにより、所期の形状の難燃性高分子複合材料成形体を得る。また、混合組成物552を塗料として使用する場合は、(c)に示すようにこれを被塗装物554の塗装面に塗布して硬化させることにより、難燃性高分子複合材料塗膜555を得る。さらに、混合組成物552を接着剤として使用する場合は、(d)に示すようにこれを被接着物556a、556bの接着面に塗布して貼り合わせる、難燃性接着層557により被接着物556a、556bが接着された接着構造が得られる。

次に、難燃性付与用複合粒子は高分子基質の表面に定着することも可能である。図8は、そのいくつかの例を示している。図8(a)は、高分子基質50の表面に形成された接着樹脂層560を介して難燃性付与用複合粒子10を接着形態により定着する例を示す。なお、高分子基質50中に、さらに難燃性付与用複合粒子10を分散させておいてもよい(以下も同様)。また、図8(b)に示すように、定着された粒子10の表面側を、さらに樹脂等によるオーバーコート561で覆うようにしてもよい。

図8(c)では、例えば成形金型505のキャビティの内面に難燃性付与用複合粒子10を塗布しておき、次いでキャビティ内を溶融樹脂570で満たして凝固さ

せることにより、塗布された粒子10を成形体536を形成する基質50の表面に一体化させる例である。図8(d)は、複合粒子10の表面を定着樹脂層562で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層562を軟化させつつ基質50の表面に付着させて後、樹脂を硬化させることにより、複合粒子10を定着する例である。この場合、基質50は、不要な変形が生じない程度の温度にて予熱しておく、定着樹脂層562の軟化・付着を容易に行うことができる。図8(e)は、複合粒子10を基質50表面に投射したり、圧入することにより、基質50の表層部に複合粒子10を埋め込む方法である。この場合、基質50の少なくとも表層部を加熱等により軟化させておく、埋込を容易に行うことができる。

10

実施例

(実施例1)

金属塩として硝酸亜鉛六水和物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 21.93 g をエタノール20 ml 中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を6.92 g 加え、次いで純水4.18 g を滴下し、液を攪拌することでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に担持材料粒子として平均粒径 $55 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム75 g を入れ、攪拌しながら混合した。その後、120℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面にゲル状組成物(ガラス前駆体組成物)のコーティング被膜を形成した。なお、コーティング被膜の成分を推定するために、ゾル状組成物のみを乾燥したゲル状組成物を分析したところ、Si、Zn、O、N及びCの各元素を含有した化合物となっていることがわかった。

上記ゾルゲル法によりコーティングした水酸化アルミニウムとポリプロピレン(グラントポリマー製: J708)の粉末あるいはペレットとを混合し(ポリプロピレン100部に対し、水酸化アルミニウム75部)、その後射出成形機に入れ、1

25

80℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は、UL94燃焼性試験に基づき、長さ125mm、幅13mm、厚み1.6mmとした。

上記作製した難燃性テスト用サンプルを用い、UL94燃焼性試験にてテストした結果、同試験のV-0規格をクリアした。

(実施例2)

金属塩として硝酸ニッケル六水和物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 23.36gをエタノール20ml中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を6.92g加え、次いで純水4.18gを滴下し、液を攪拌すること
10 りてゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に実施例1と同様の水酸化アルミニウム75gを入れ、攪拌しながら混合した。その後、120℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面にゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）のコーティング被膜を形成した。なお、コーティング被膜の成分を推定するために、ゾル状組成物のみを乾燥したゲル状組成物を分析したところ、Si、N
15 i、O、N及びCの各元素を含有した化合物となっていることがわかった。

上記ゾルゲル法によりコーティングした水酸化アルミニウムと実施例1と同様のポリプロピレンの粉末あるいはペレット250gとを混合し（ポリプロピレン100部に対し、水酸化アルミニウム30部）、その後射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実
20 施例1と同じものとした。作製した難燃性テスト用サンプルを用い、UL94燃焼性試験にてテストした結果、同試験のV-2規格をクリアした。

また、酸素指数法による燃焼試験（JISK7201）のために、長さ120mm、幅6.5mm、厚み3mmのサンプルを作成し、同燃焼試験にてテストした結果、酸素指数値32%を得た。

25 (実施例3)

エタノール配合量を 80 ml とした以外は、上記実施例 1 と同じ配合でゾル状組成物を作成した。このゾル状組成物中に平均粒径 0.85 μ m の水酸化マグネシウム 50 g を入れ、攪拌しながら混合した。その後、120℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化マグネシウム表面にゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）のコーティング被膜を形成した。上記ゾルゲル法によりコーティングした水酸化アルミニウムと実施例 1 と同様のポリプロピレンの粉末あるいはペレット 250 g とを混合し（ポリプロピレン 100 部に対し、水酸化マグネシウム 50 部）、その後射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実施例 1 と同じものとした。作製した難燃性テスト用サンプルを用い、UL 94 燃焼性試験にてテストした結果、同試験の V-2 規格をクリアした。

（実施例 4）

上記実施例 1 と同じ配合でゾル状組成物を作成した。このゾル状組成物中に実施例 1 と同様の水酸化アルミニウム 20 g、及び実施例 3 と同様の水酸化マグネシウム 10 g を入れ、攪拌しながら混合した。その後、120℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの表面にゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）のコーティング被膜を形成した。

実施例 1 と同じ方法にて、同形状の難燃性テスト用サンプルを作製し、UL 94 燃焼性試験にてテストした結果、同試験の V-2 規格をクリアした。また、このサンプルについて、実施例 2 と同様に酸素指数を測定したところ、酸素指数値 31% を得た。

（比較例 1）

実施例 1 と同様の水酸化アルミニウム 75 g とポリプロピレン 100 g とを混合し、その後射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実施例 1 と同じである。この難燃性テスト

用サンプルを用い、UL 94 燃焼性試験にてテストした結果、サンプルはテスト開始後直ちに着火した。また、このサンプルについて、実施例 2 と同様に酸素指数を測定したところ、酸素指数値 20 % を得た。

(比較例 2)

- 5 実施例 3 と同様の水酸化マグネシウム 150 g とポリプロピレン 100 g とを混合し、その後射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実施例 1 と同じである。この難燃性テスト用サンプルを用い、UL 94 燃焼性試験にてテストした結果、同試験の V-0 規格をクリアした。

- 10 上記実施例 1～4、及び比較例 1、2 の結果を表 1 にまとめる。

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4		比較例 1	比較例 2
被コーティング粒子		Al(OH) ₃	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂
平均粒径 (μm)		55	55	0.85	55	0.85	55	0.85
添加量 (樹脂 100 部に対し)		75 部	30 部	50 部	20 部	10 部	75 部	150 部
樹脂		PP	PP	PP	PP		PP	PP
ゾルゲルコーティング組成物 (酸化物換算)	SiO ₂	2 部	0.8 部	2 部	0.8 部		—	—
	ZnO	6 部	—	6 部	—		—	—
	NiO	—	2.4 部	—	2.4 部		—	—
UL 94 テスト		V-0	V-2	V-2	V-2		燃焼	V-0
酸素指数		—	32	—	31		20	—

* PP…ポリプロピレン

- これらの結果より、ゾルゲル法によるコーティングを施していない比較例のサンプルは、ポリプロピレン 100 部に対して 75 部程度の少量では難燃性付与効果がなく、大量 (例えば 150 部) に添加する必要があることが分かる。これに対し、
- 15 実施例で示したように、担持材料粒子にゾルゲル法によりコーティングしたサンプルは少量 (例えば 30～75 部) でも難燃性付与効果があることが分かる。

(実施例 5)

金属塩として硝酸ニッケル六水和物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 93.43 g を
エタノール 80 ml 中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を 27.74 g 加え、次いで純水 16.76 g を滴下し、液を攪
拌することによってゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に担持材料粒子として
平均粒径 $55\ \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム 500 g を入れ、攪拌しながら混合した。
その後、 120°C の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面に
ゲル状組成物 (ガラス前駆体組成物) のコーティング被膜を形成した。

上記ゾルゲル法によりコーティングした水酸化アルミニウムとポリプロピレン (10
グラントポリマー製: J708) の粉末あるいはペレットとを混合し (ポリプロピ
レン 100 部に対し、水酸化アルミニウム 50 部)、その後、押出し成形機により
上記の混合ペレットを作成し、射出成形機により 180°C にて難燃性テスト用サン
プル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は、UL94 燃焼性試験に
基づき、長さ 125 mm、幅 13 mm、厚み 1.6 mm とした。このテスト用サン
プルを用い、UL94 燃焼性試験にてテストした結果、同試験の V-2 規格をクリ
アした。15

また、酸素指数法による燃焼試験 (JISK7201) のために、上記組成につ
いて、長さ 120 mm、幅 6.5 mm、厚み 3 mm のサンプルを作成し、同燃焼試
験にてテストした結果、酸素指数値 33% を得た。

さらに、上記組成について、引張試験法 (JISK7113) に基づいて 1 号形
試験片を作成し、同試験にてテストした結果、引張強度 $15.5 \times 10^6 [\text{Pa}]$ を得
た。20

(実施例 6)

金属塩として硝酸亜鉛六水和物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 93.43 g をエタ
ノール 80 ml 中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を 27.74 g 加え、次いで純水 16.76 g を滴下し、液を攪
拌することによってゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に担持材料粒子として
平均粒径 $55\ \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム 500 g を入れ、攪拌しながら混合した。
その後、 120°C の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面に
ゲル状組成物 (ガラス前駆体組成物) のコーティング被膜を形成した。

OC₂H₅)₄)を27.74g加え、次いで純水16.76gを滴下し、液を攪拌することでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に実施例5と同様の水酸化アルミニウム500gを入れ、攪拌しながら混合した。その後、120℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面にゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）のコーティング被膜を形成した。

上記ゾルゲル法によりコーティングした水酸化アルミニウムと、実施例5と同様のポリプロピレンの粉末あるいはペレットとを混合し（ポリプロピレン100部に対し、水酸化アルミニウム50部）、その後射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実施例5と同じものとし、UL94燃焼性試験を行った。また、実施例5と同様の酸素指数測定用サンプル、及び引張試験測定用サンプルを作成し、酸素指数法による燃焼試験、引張試験法による引張強度試験も行った。

UL94燃焼性試験にてテストした結果、同試験のV-2規格をクリアした。また、酸素指数法による燃焼試験の結果、酸素指数値29%を得た。さらに、引張試験法による引張試験の結果、引張強度16.1×10⁶[Pa]を得た。

（実施例7）

金属塩として硝酸亜鉛六水和物（Zn(NO₃)₂・6H₂O）93.43gをエタノール400ml中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン（Si(OC₂H₅)₄)を27.74g加え、次いで純水16.76gを滴下し、液を攪拌することでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に担持材料粒子として平均粒径1μmの水酸化アルミニウム500gを入れ、攪拌しながら混合した。その後、120℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面にゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）のコーティング被膜を形成した。

上記ゾルゲル法によりコーティングした水酸化アルミニウムと、実施例5と同様のポリプロピレンの粉末あるいはペレットとを混合し（ポリプロピレン100部に

対し、水酸化アルミニウム 50 部)、その後射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実施例 5 と同じものとし、UL 94 燃焼性試験を行った。また、実施例 5 と同様の酸素指数測定用サンプル、及び引張試験測定用サンプルを作成し、酸素指数法による燃焼試験、引張試験法による引張強度試験も行った。

UL 94 燃焼性試験にてテストした結果、同試験の V-2 規格をクリアした。また、酸素指数法による燃焼試験の結果、酸素指数値 32% を得た。さらに、引張試験法による引張試験の結果、引張強度 23.1×10^6 [Pa] を得た。

(比較例 3)

10 実施例 7 と同様の平均粒径 1 μ m の水酸化アルミニウムとポリプロピレンとを混合し (ポリプロピレン 100 重量部に対し、水酸化アルミニウム 50 重量部)、その後射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実施例 5 と同じである。この難燃性テスト用サンプルを用い、UL 94 燃焼性試験にてテストした結果、サンプルはテスト開始後直ちに着火した。また、実施例 5 と同様の酸素指数測定用サンプルを作成し、酸素指数法による燃焼試験を行ったところ、酸素指数値 19.7% を得た。さらに、実施例 5 と同様の引張試験測定用サンプルを作成し、引張試験法による引張強度試験を行ったところ、引張強度 19.6×10^6 [Pa] を得た。

(比較例 4)

20 ポリプロピレン 100 g を射出成形機に入れ、180℃にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は実施例 5 と同じである。この難燃性テスト用サンプルを用い、UL 94 燃焼性試験にてテストした結果、サンプルはテスト開始後直ちに着火した。また、実施例 5 と同様の酸素指数測定用サンプルを作成し、酸素指数法による燃焼試験を行ったところ、酸素指数値 17.5
25 % を得た。さらに、実施例 5 と同様の引張試験測定用サンプルを作成し、引張試験

法による引張強度試験を行ったところ、引張強度 $22.3 \times 10^6 [\text{Pa}]$ を得た。

上記実施例 5～7、及び比較例 3、4 の結果を表 2 にまとめる。

表 2

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	比較例 4
被コーティング粒子		$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	—
平均粒径 (μm)		55	55	1	1	—
添加量 (樹脂 100 部に対し)		50 部	50 部	50 部	50 部	—
樹脂		PP	PP	PP	PP	PP
ゾルゲルコーティング組成物 (酸化物換算)	SiO_2	0.8 部	0.8 部	0.8 部	—	—
	ZnO	—	2.4 部	2.4 部	—	—
	NiO	2.4 部	—	—	—	—
UL 94 テスト		V-2	V-2	V-2	燃焼	燃焼
酸素指数		33	29	32	19.7	17.5
引張強度 [$\times 10^6 \text{ Pa}$]		15.5	16.1	23.1	19.6	22.3

* PP…ポリプロピレン

5

これらの結果より、ゾルゲル法によりコーティングを施した水酸化アルミニウムを添加したポリプロピレンは、高い難燃性を有していることが分かる。しかしながら、平均粒径の大きい水酸化アルミニウムを用いると、樹脂特性 (引張強度) が低下しており、そこで、平均粒径の小さい水酸化アルミニウムを用いると、樹脂特性

10 (引張強度) を維持したまま難燃性を向上させることが可能であることが分かる。

(実施例 8)

金属塩として硝酸第二銅三水和物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 18.22 g をエタノール 30 ml 中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を 6.94 g 加え、次いで純水 4.14 g を滴下し、液を攪拌する

15 ことでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に担持材料粒子として平均粒

径 $650\mu\text{m}$ のポリプロピレン樹脂粉末 100g を入れ、攪拌しながら混合した。その後、 90°C の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて樹脂表面にゲル状組成物（化合物層）のコーティング被膜を形成した。なお、コーティング被膜の成分を推定するために、ゾル状組成物のみを乾燥したゲル状組成物を分析したところ、 Si 、 Cu 、 O 、 N 及び C の各元素を含有した化合物となっていることがわかった。また、コーティング被膜を施した粒子（難燃性付与用複合粒子）を燃焼させた場合、燃焼残留物中の重量比は、酸化物換算で担持材料粒子としての樹脂 100 重量部に対し、 SiO_2 2 重量部、 CuO 6 重量部であった。

上記ゾルゲル法によりコーティングした粉末（難燃性付与用複合粒子）と、基質としてのポリプロピレン（グラントポリマー製：J708）の粉末あるいはペレットとを混合し（ポリプロピレン 100 部に対し、難燃性付与用複合粒子 100 部）、その後射出成形機に入れ、 200°C にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。難燃性テスト用サンプル形状は、UL94燃焼性試験に基づき、長さ 125mm 、幅 13mm 、厚み 1.6mm とした。なお、成形体としては、酸化物換算で樹脂 100 部に対し、 SiO_2 1 重量部、 CuO 3 重量部である。

上記作製した難燃性テスト用サンプルを用い、UL94燃焼性試験にてテストした結果、同試験のV-2規格をクリアした。

（実施例9）

金属塩として硝酸亜鉛六水和物（ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ） 21.94g をエタノール 30ml 中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を 6.94g 加え、次いで純水 4.14g を滴下し、液を攪拌することでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に実施例8と同様の担持材料粒子としてのポリプロピレン樹脂粉末 100g を入れ、攪拌しながら混合した。その後、 90°C の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて樹脂表面にゲル状組成物（化合物層）のコーティング被膜を形成した。なお、コーティング被膜の成分を推定するた

めに、ゾル状組成物のみを乾燥したゲル状組成物を分析したところ、Si、Zn、O、N及びCの各元素を含有した化合物となっていることがわかった。また、コーティング被膜を施した粒子（難燃性付与用複合粒子）を燃焼させた場合、燃焼残留物中の重量比は、酸化物換算で担持材料粒子としての樹脂100重量部に対し、SiO₂2重量部、ZnO6重量部であった。

上記ゾルゲル法によりコーティングした粉末（難燃性付与用複合粒子）と、実施例8と同様の基質としてのポリプロピレンの粉末あるいはペレットとを混合し、実施例8と同様の方法にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。なお、成形体としては、酸化物換算で樹脂100部に対し、SiO₂1重量部、ZnO3重量部である。作製した難燃性テスト用サンプルを用い、UL94燃焼性試験にてテストした結果、同試験のV-2規格をクリアした。

（実施例10）

金属塩として硝酸第二鉄九水和物（Fe(NO₃)₂・9H₂O）33.74gをエタノール30ml中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン（Si(OC₂H₅)₄）を6.94g加え、次いで純水4.14gを滴下し、液を攪拌することでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に実施例8と同様の担持材料粒子としてのポリプロピレン樹脂粉末100gを入れ、攪拌しながら混合した。その後、90℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて樹脂表面にゲル状組成物（化合物層）のコーティング被膜を形成した。なお、コーティング被膜の成分を推定するために、ゾル状組成物のみを乾燥したゲル状組成物を分析したところ、Si、Fe、O、N及びCの各元素を含有した化合物となっていることがわかった。また、コーティング被膜を施した粒子（難燃性付与用複合粒子）を燃焼させた場合、燃焼残留物中の重量比は、酸化物換算で担持材料粒子としての樹脂100重量部に対し、SiO₂2重量部、FeO6重量部であった。

上記ゾルゲル法によりコーティングした粉末（難燃性付与用複合粒子）と実施例

- 8と同様の基質としてのポリプロピレンの粉末あるいはペレットとを混合し、実施例8と同様の方法にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。なお、成形体としては、酸化物換算で樹脂100部に対し、 SiO_2 1重量部、 FeO 3重量部である。作製した難燃性テスト用サンプルを用い、UL94燃焼性試験にてテストした結果、同試験のV-2規格をクリアした。

(比較例5)

- 金属塩として硝酸亜鉛六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)36.6gをエタノール30ml中に入れ、溶解液を攪拌した。この溶解液に実施例8と同様の担持材料粒子としてのポリプロピレン樹脂粉末100gを入れ、攪拌しながら混合した。
- 10 その後、90℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて樹脂表面に付着物を形成した。なお、付着物の成分を推定するために、上記溶解液のみを乾燥した組成物を分析したところ、Zn元素を含有した化合物となっていることがわかった。また、上記付着物を形成した粒子を燃焼させた場合、燃焼残留物中の重量比は、酸化物換算で樹脂100重量部に対し、 ZnO 10重量部であった。
- 15 上記付着物を形成した粉末と、実施例8と同様の基質としてのポリプロピレンの粉末あるいはペレットとを混合し、実施例8と同様の方法にて難燃性テスト用サンプル形状に射出成形した。なお、成形体としては、酸化物換算で樹脂100部に対し、 ZnO 5重量部である。作製した難燃性テスト用サンプルを用い、UL94燃焼性試験にてテストした結果、サンプルはテスト開始後直ちに着火した。
- 20 上記実施例8～10、及び比較例5の結果を表3にまとめる。

表 3

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 5
ゲル成分		Si-Cu-O	Si-Zn-O	Si-Fe-O	Zn (NO ₃) ₂
燃焼時の重量比 (樹脂 100 に 対する酸化物換算)	SiO ₂	1	1	1	—
	ZnO	—	3	—	5
	CuO	3	—	—	—
	FeO	—	—	3	—
燃焼テスト (UL94)		V-2	V-2	V-2	難燃性なし

これらの結果より、テトラエトキシシラン（珪素成分）を配合しない比較例のサンプルは、基質樹脂（難燃性付与対象材料）に対して難燃性付与効果がないことが
 5 分かる。これに対し、実施例で示したように、テトラエトキシシラン（珪素成分）を配合させたゲル状組成物をコーティングしたサンプル（実施例 8～10）は、少量配合でも高い難燃性付与効果があることが分かる。

なお、本実施例における担持材料粒子に対してゾルゲル法によりコーティングを施した難燃性付与用複合粒子について、ゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）をコーティングする前後の電子顕微鏡写真を図 9 に示す。図 9（a）はコーティング前の担持材料粒子で、図 9（b）はコーティング後の担持材料粒子（難燃性付与用複合粒子）であり、担持材料粒子に対して均一にゾル状組成物（ガラス前駆体組成物）がコーティングされていることが分かる。

なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体とする」とは、特に断りがなければ、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

請 求 の 範 囲

1. 難燃性付与の対象物中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物を、担持材料粒子に複合化させたことを特徴とする難燃性付与用複合粒子。
2. 前記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、前記加熱により生ずる前記ガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものである請求の範囲第1項記載の難燃性付与用複合粒子。
3. 前記ガラス前駆体組成物は炭素成分を含有する請求の範囲第1項又は第2項に記載の難燃性付与用複合粒子。
4. 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の難燃性付与用複合粒子。
5. 前記燃焼阻害性気体として、窒素、硫黄及び炭素の1種又は2種以上を含有するものが生成される請求の範囲第4項記載の難燃性付与用複合粒子。
6. 平均粒径が0.05～500 μm である請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の難燃性付与用複合粒子。
7. 前記担持材料粒子は難燃材料粒子である請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の難燃性付与用複合粒子。
8. 前記難燃材料粒子は、無機材料系粒子又は金属材料系粒子である請求の範囲第7項記載の難燃性付与用複合粒子。
9. 前記無機材料系粒子は、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの少なくともいずれかを主成分とするものである請求の範囲第8項記載の難燃性付与用複合粒子。
10. 前記担持材料粒子は高分子材料粒子である請求の範囲第1項ないし第6項の

いずれかに記載の難燃性付与用複合粒子。

1 1. 前記高分子材料粒子は熱可塑性高分子材料からなる請求の範囲第 1 0 項記載の難燃性付与用複合粒子。

5 1 2. 前記高分子材料粒子は熱硬化性高分子材料からなる請求の範囲第 1 0 項記載の難燃性付与用複合粒子。

1 3. 難燃性付与の対象物中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、高分子材料を主体に構成される担持材料粒子に、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する化合物層を複合化させた構造を有することを特徴とする難燃性付与用複合粒子。

10 1 4. 難燃性付与の対象物中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、難燃材料からなる担持材料粒子表面に、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する化合物層を複合化させた構造を有することを特徴とする難燃性付与用複合粒子。

15 1 5. 金属元素及び／又は S i の化合物を溶媒中に分散及び／又は溶解させたゾル状組成物を担持材料と接触させる工程と、前記ゾル状組成物を乾燥させる工程とを少なくとも含み、前記ゾル状組成物の乾燥により生成するゲル状組成物を前記担持材料と複合化させて難燃性付与用複合組成物を得ることを特徴とする難燃性付与用複合組成物の製造方法。

20 1 6. 前記難燃性付与用複合組成物として、前記担持材料からなる担持材料粒子の表面の全面又は一部に前記ゲル状組成物を複合化させた難燃性付与用複合粒子を得る請求の範囲第 1 5 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

1 7. 前記難燃性付与用複合粒子として、前記担持材料からなる担持材料粒子の表面を前記ゲル状組成物の被膜で覆った被覆難燃性付与用複合粒子を得る請求の範囲第 1 6 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

25 1 8. 前記担持材料粒子と前記ゾル状組成物との混合物を作る混合工程と、その混

合物から前記溶媒を蒸発させて乾燥組成物となす乾燥工程とを含む請求の範囲第 16 項又は第 17 項に記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

19. 前記ゾル状組成物中に前記担持材料粒子を浸漬することにより前記混合物を作り、次いでその混合物を液切りすることなくこれを乾燥させる請求の範囲第 18 5 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

20. 前記乾燥組成物を粉碎又は解砕することにより、前記難燃性付与用複合組成物を得る請求の範囲第 18 項又は第 19 項に記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

21. 前記担持材料粒子の集積体に振動及び／又は攪拌を加えながら、これに前記 10 ゾル状組成物を接触させつつ乾燥することにより前記難燃性付与用複合粒子を得る請求の範囲第 16 項ないし第 20 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

22. 前記担持材料粒子にこれよりも大径の打撃メディアを混在させ、それら担持材料粒子と打撃メディアとの集積体に振動及び／又は攪拌を加える請求の範囲第 2 15 1 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

23. 前記ゾル状組成物は、金属元素及び／又は Si のアルコキシドを加水分解することにより製造される請求の範囲第 15 項ないし第 22 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

24. 前記ゾル状組成物を作るための溶媒はアルコールである請求の範囲第 15 項 20 ないし第 23 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

25. 前記ゾル状組成物を作るための溶媒配合量が 25～98 重量%であり、前記アルコキシドの配合量が 0.5～40 重量%である請求の範囲第 23 項又は第 24 項に記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

26. 前記アルコキシドは、Si 及び／又は Ti を必須成分とするものである請求 25 の範囲第 23 項ないし第 25 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造

方法。

27. 前記ゾル状組成物に、無機酸又は有機酸の金属塩が配合される請求の範囲第15項ないし第26項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

28. 前記金属塩のカチオン金属元素は、Cu、Al、Zn、Ni、Fe、Ti及びZrの1種又は2種以上を含有する請求の範囲第27項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

29. 前記無機酸として、酸性気体を水に溶解して得られる酸（以下、酸性気体ベース無機酸という）が使用される請求の範囲第27項又は第28項に記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

30. 前記酸性気体ベース無機酸は、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、及び炭酸の1種又は2種以上である請求の範囲第29項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

31. 前記ゾル状組成物中の前記金属塩の配合量が95重量%以下とされている請求の範囲第27項ないし第30項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

32. 前記ゾル状組成物において、前記アルコキシドの重量配合率をWA、前記金属塩の重量配合率をWBとしたときに、 WA/WB が0.01～30の範囲にて設定される請求の範囲第27項ないし第31項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

33. 前記ゾル状組成物は、前記溶媒としてのアルコールを25～98重量%と、前記アルコキシドとしてのシリコンアルコキシドを0.5～40重量%と、前記金属塩としての硝酸金属塩を5～95重量%と、水0.1～20重量%とが配合されたものが使用される請求の範囲第31項又は第32項に記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

34. 前記ゾル状組成物の乾燥を40～250℃の範囲にて行う請求の範囲第15

項ないし第 3 3 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

3 5. 前記ゾル状組成物中の前記アルコキシド及び金属塩の合計含有量を W_s (単位 : g)、前記担持材料粒子の比表面積値を S_g (単位 : m^2/g)、前記ゾル状組成物への前記担持材料粒子の混合量を W_g (単位 : g) としたときに、 $W_s / (S_g \times W$

5 g) が $0.002 \sim 2.0 g/m^2$ となるように調整される請求の範囲第 2 7 項ないし第 3 4 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

3 6. 前記担持材料粒子として難燃材料粒子が使用される請求の範囲第 1 6 項ないし第 3 5 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

3 7. 前記難燃材料粒子として、平均粒径 $0.05 \sim 100 \mu m$ のものが使用される請求の範囲第 3 6 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

3 8. 前記難燃材料粒子は、無機材料系粒子又は金属材料系粒子からなるものが使用される請求の範囲第 3 6 項又は第 3 7 項に記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

3 9. 前記無機材料系粒子として、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの少なくともいずれかを主成分とするものが使用される請求の範囲第 3 8 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

4 0. 前記担持材料粒子として高分子材料粒子が使用される請求の範囲第 1 6 項ないし第 3 9 項のいずれかに記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

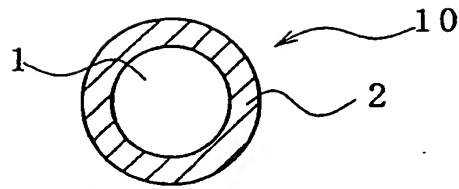
4 1. 前記高分子材料粒子は熱可塑性高分子材料からなるものが使用される請求の範囲第 4 0 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

4 2. 前記高分子材料粒子は熱硬化性高分子材料からなるものが使用される請求の範囲第 4 0 項記載の難燃性付与用複合組成物の製造方法。

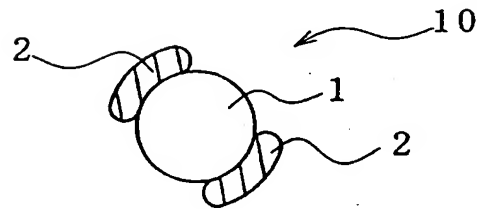
1 / 10

図 1

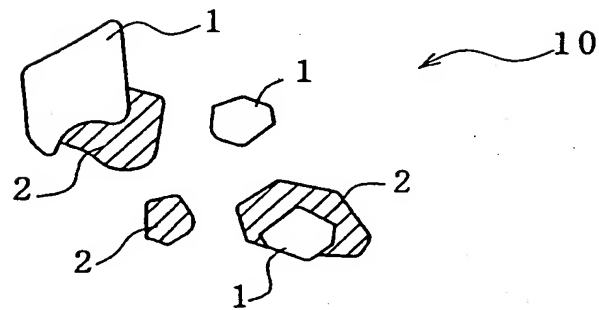
(a)



(b)

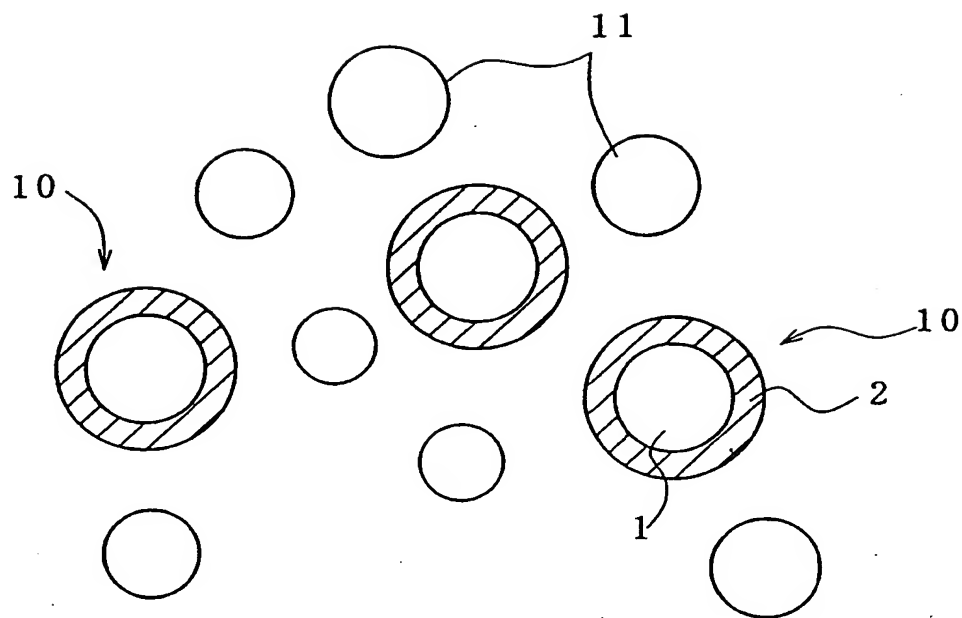


(c)



2 / 10

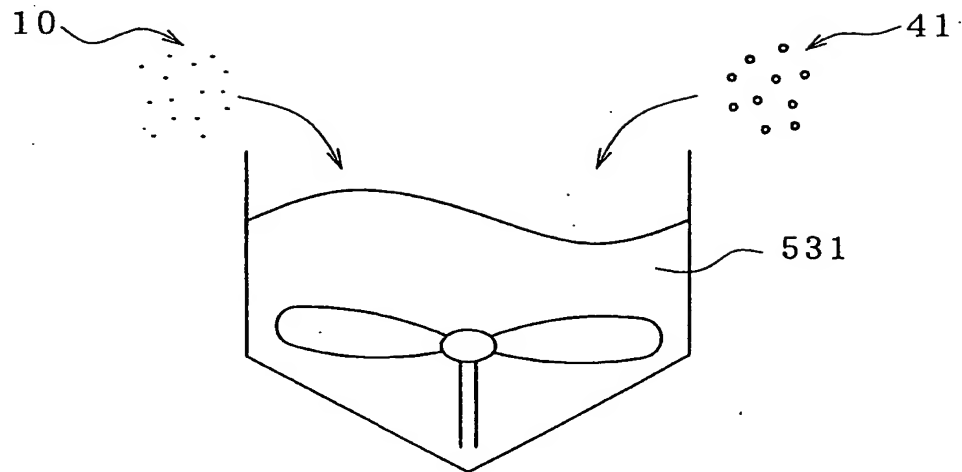
図 2



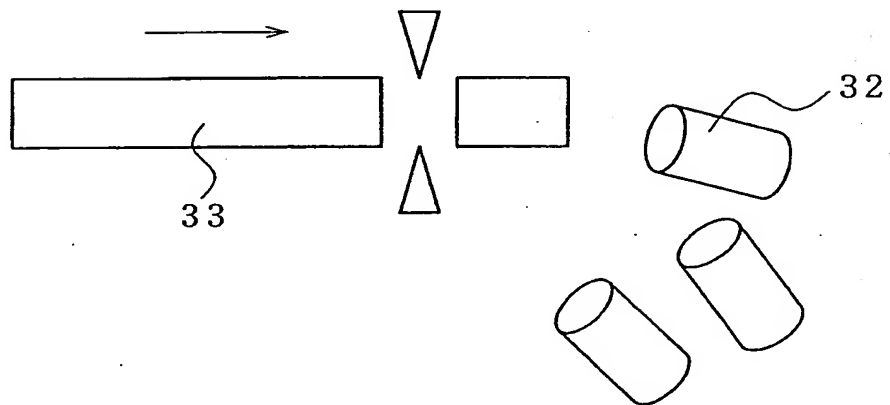
3 / 1 0

図 3

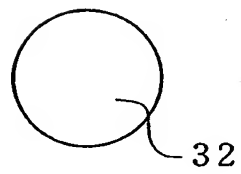
(a)



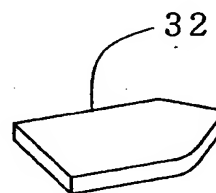
(b)



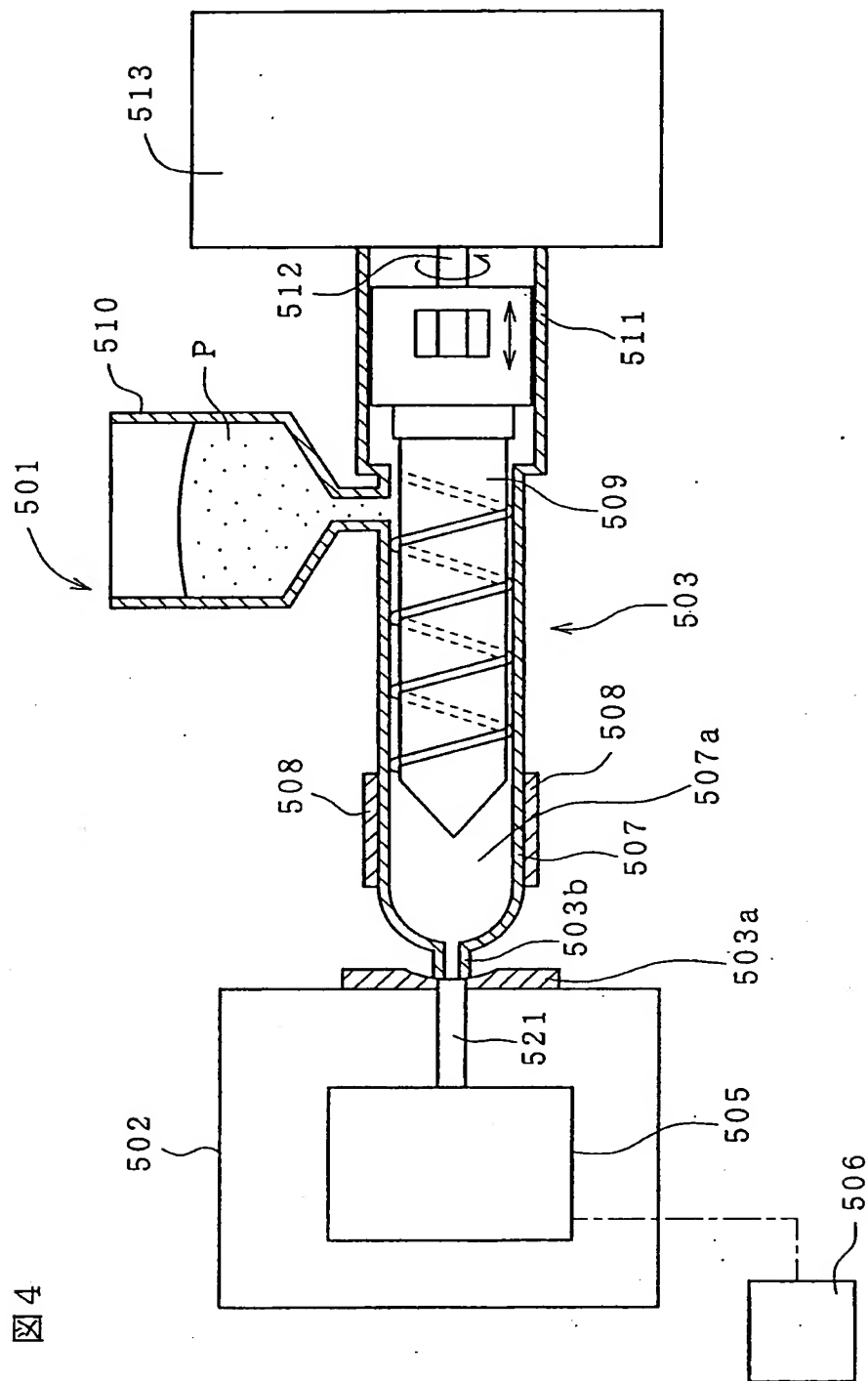
(c)



(d)

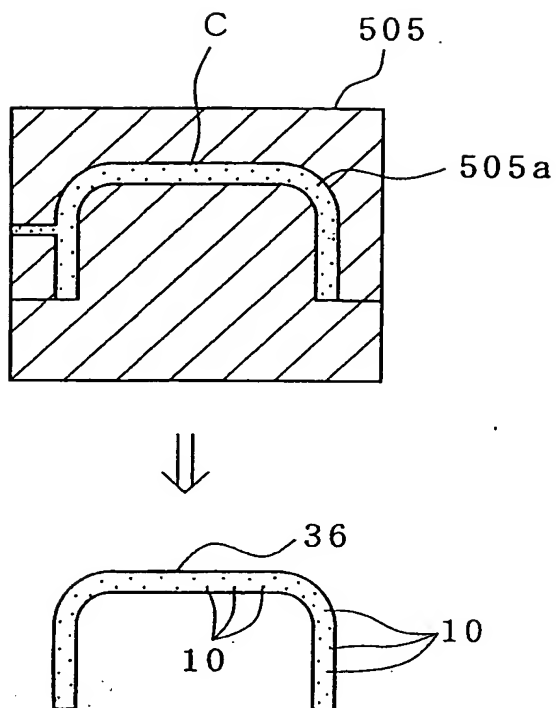


4 / 10



5 / 10

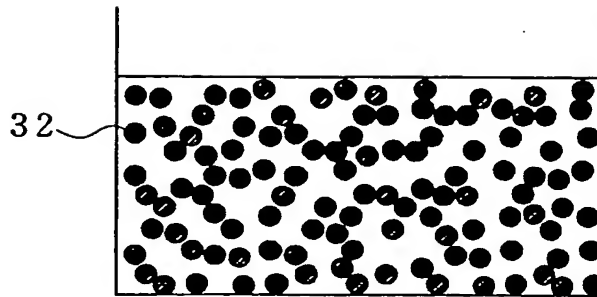
図 5



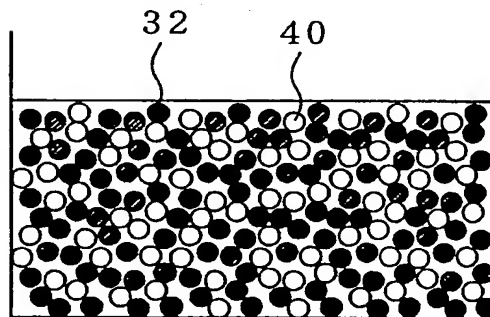
6 / 10

図 6

(a)



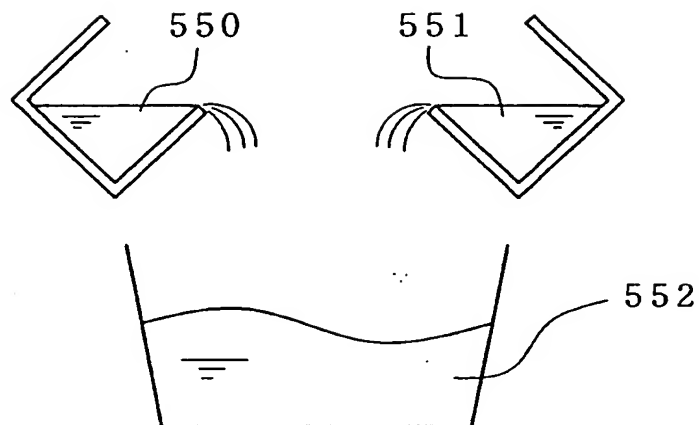
(b)



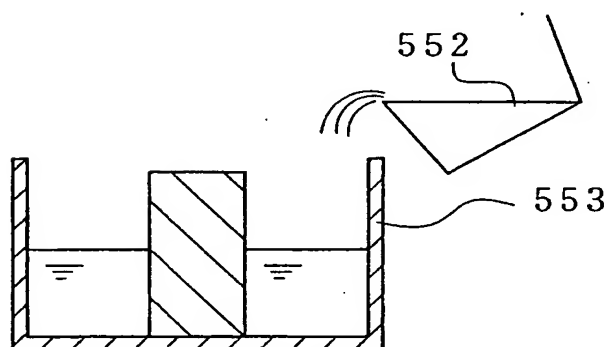
BEST AVAILABLE COPY

図 7

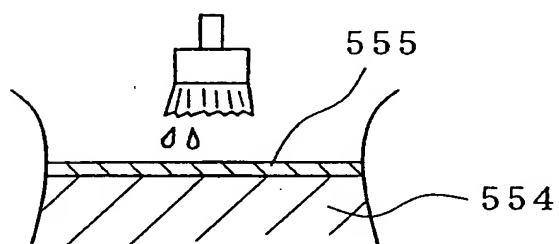
(a)



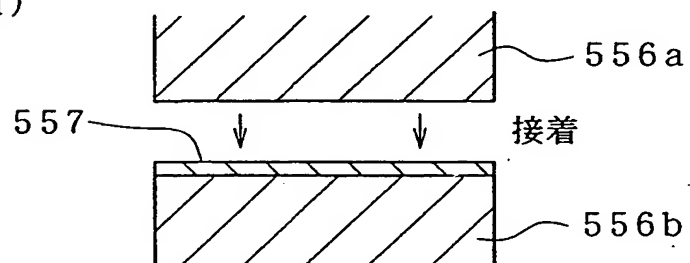
(b)



(c)

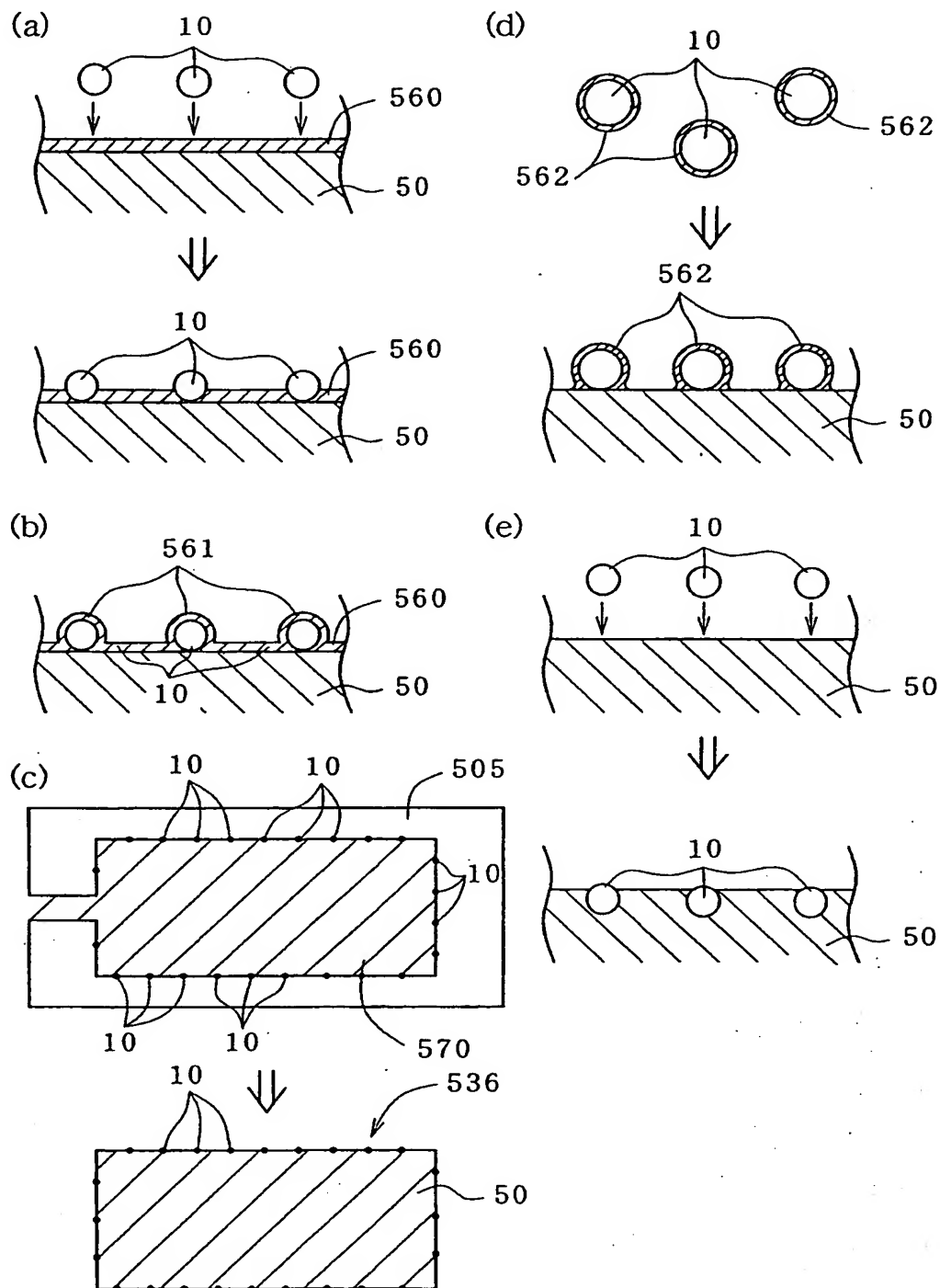


(d)



8/10

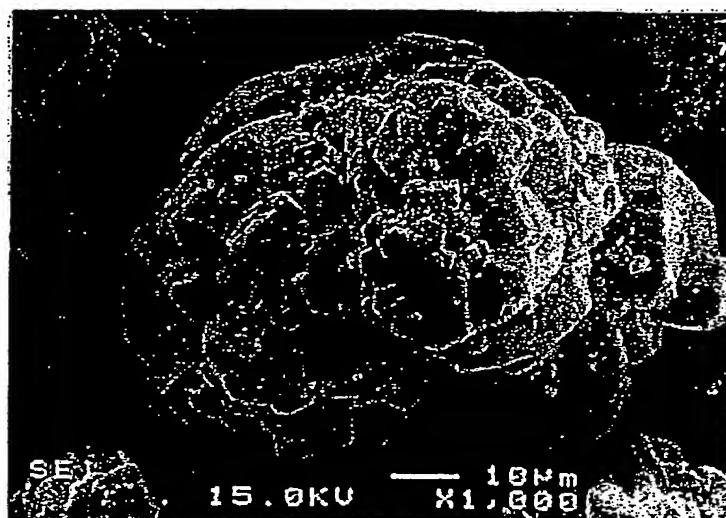
図 8



9 / 10

図 9

(a)



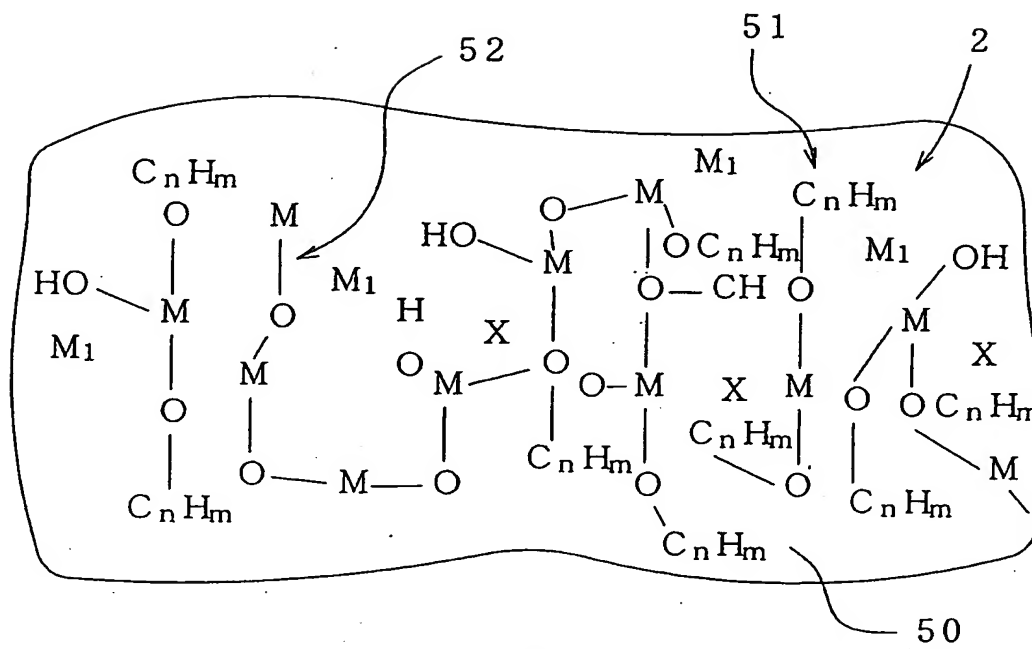
(b)



BEST AVAILABLE COPY

10/10

図 10



M: Si 及び/又は金属

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08K9/00, C08L101/00, C09K21/00, C08J3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16, C08J3/22,
C09K21/00-21/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-150433, A (Firestop Chemical Corporation), 08 June, 1990 (08.06.90), Claims & US, 4871477, A & EP, 354632, A	1, 2, 4-8, 14
X	JP, 63-125594, A (F.R. Systems Inc.), 28 May, 1988 (28.05.88), Claims & US, 4743625, A & EP, 255671, A	1, 2, 4-8, 10-14
X	JP, 52-36897, A (IG Tech. Res. Inc.), 22 March, 1977 (22.03.77), Claims (Family: none)	1, 2, 4-8, 14
A	DE, 19629809, A1 (HILTI AG), 29 January, 1998 (29.01.98), Claims (Family: none)	1-42

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 September, 2000 (21.09.00)Date of mailing of the international search report
03 October, 2000 (03.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05189

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08K9/00, C08L101/00, C09K21/00, C08J3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16, C08J3/22,
C09K21/00-21/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 2-150433, A (ファイアストップ・ケミカル・コーポレーション) 8. 6月. 1990 (08. 06. 90), 特許請求の範囲 & US, 4871477, A & EP, 354632, A	1, 2, 4-8, 14
X	JP, 63-125594, A (エフ・アール・システムズ・インコーポレーテッド) 28. 5月. 1988 (28. 05. 88), 特許請求の範囲 & US, 4743625, A & EP, 255671, A	1, 2, 4-8, 10-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

印

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 52-36897, A (株式会社アイジー技術研究所) 2 2. 3月. 1977 (22. 03. 77); 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4-8, 14
A	DE, 19629809, A1 (HILTI AG) 29. 1月. 1998 (29. 01. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-42